

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

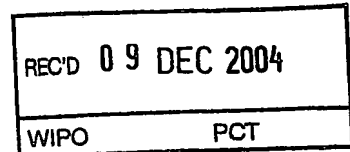
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月23日

出願番号  
Application Number: 特願2003-363727  
[ST. 10/C]: [JP2003-363727]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

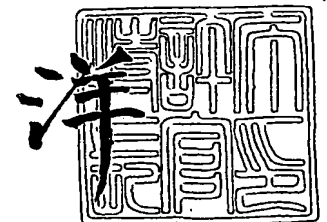


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P045954  
【提出日】 平成15年10月23日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 2/01

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 田口 敏樹

【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 小澤 孝

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100105647  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小栗 昌平  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100105474  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 本多 弘徳  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100108589  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 市川 利光  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100115107  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 高松 猛  
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
【識別番号】 100090343  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 栗宇 百合子  
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 092740  
【納付金額】 21,000円

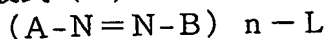
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0003489

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$\lambda_{\max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{\max}$  の吸光度  $I(\lambda_{\max})$  と、 $\lambda_{\max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{\max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\max})$  が 0.4 以下で、かつ酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも 2 種、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用イエローインクにおいて、該染料の少なくとも 1 種が、下記一般式 (1) で表される化合物であることを特徴とする、インクジェット用イエローインク。

一般式 (1)

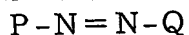


式中、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。L は水素原子、単なる結合または 2 価の連結基を表す。n は 1 または 2 を表す。但し、n が 1 の場合には L は水素原子を表し、A、B 共に 1 価の複素環基である。n が 2 の場合には L は単なる結合または 2 価の連結基を表し、A、B の一方が 1 価の複素環基であり、他方が 2 価の複素環基である。n が 2 の場合には A は同じでも異なってもよく、また B も同じでも異なってもよい。

## 【請求項 2】

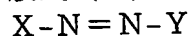
少なくとも一種の染料が、下記一般式 (2) または (3) で表されるイエロー染料であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用イエローインク。

一般式 (2)



式中、P は置換されていてもよいアリール基であり、Q は置換されていてもよい複素環基を表す。

一般式 (3)



式中、X および Y は、置換されていてもよいアリール基を表す。

## 【請求項 3】

一般式 (1) で表される染料の、インク中に含まれる全染料に対する質量含有百分率が、50% 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット用イエローインク。

## 【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 項記載のイエローインクを少なくとも 1 種含有することを特徴とするインクジェット用インクセット。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用インクならびにインクセット、

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、画像の色再現性ならびに耐候性に優れたインクジェット用イエローインクならびにインクセットに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

## 【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

## 【0004】

発明者らは、染料を使用したインクジェット用インクの開発を進めてきた。この中で、ヘテロ環アゾ型のイエロー染料が耐候性に優れた染料であることを見出してきた（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、上記染料を単独で使用した場合、多色と混合されたグレー部での光堅牢性が劣化しやすいという問題があることがわかった。

【特許文献1】特願 2002-335317

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明が解決しようとする課題は、純色および混合色中でも変わらず耐候性ならびに吐出性に優れたインクジェット用イエローインクならびにインクセットを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

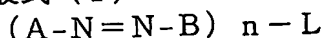
## 【0006】

本発明の課題は、下記1～4記載のインクジェット用イエローインクならびにインクセットによって達成された。

1)  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0.4 以下で、かつ酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴である染料を少なくとも2種、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用イエローインクにおいて、該染料の少なくとも1種が、下記一般式(1)で表される化合物であること

を特徴とする、インクジェット用イエローインク。

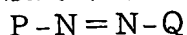
一般式 (1)



式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。Lは水素原子、単なる結合または2価の連結基を表す。nは1または2を表す。但し、nが1の場合にはLは水素原子を表し、A、B共に1価の複素環基である。nが2の場合にはLは単なる結合または2価の連結基を表し、A、Bの一方が1価の複素環基であり、他方が2価の複素環基である。nが2の場合にはAは同じでも異なってもよく、またBも同じでも異なってもよい。

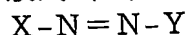
2) 少なくとも一種の染料が、下記一般式 (2) または (3) で表されるイエロー染料であることを特徴とする上記1に記載のインクジェット用イエローインク。

一般式 (2)



式中、Pは置換されていてもよいアリール基であり、Qは置換されていてもよい複素環基を表す。

一般式 (3)



式中、XおよびYは、置換されていてもよいアリール基を表す。

3) 一般式 (1) で表される染料の、インク中に含まれる全染料に対する質量含有百分率が、50%以上であることを特徴とする上記1または2に記載のインクジェット用イエローインク。

4) 上記1～3記載のイエローインクを少なくとも1種含有することを特徴とするインクジェット用インクセット。

【0007】

本発明は、アゾ基の両端に複素環を連結したアゾ染料である一般式 (1) の染料に、他のアゾ染料を併用したインクジェット用イエローインクに関する。アゾ基の両端に複素環を連結したアゾ染料である一般式 (1) のアゾ染料は、堅牢性には優れるが溶解性が低いものが多いため、併用する他のアゾ染料には一定の堅牢性を有し、特に溶解性の高い染料を用いることが好ましい。上記の他の染料としては、一般式 (2) または (3) で表されるアゾ染料のように、少なくとも一部にアリール基を含む染料が好ましい。

本発明は、両者を併用することで、高堅牢性及び優れた吐出性のイエローインク、及びインクセットを達成するものである。同時に、一般式 (1) の染料を単独で使用した場合に生じる、多色と混合されたグレー部での光堅牢性の劣化も解決される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によって、純色および混合色中でも変わらず耐候性ならびに吐出性に優れたインクジェット用イエローインクならびにインクセットが達成された。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴である染料が好ましく、1.1V (vs SCE) よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

【0010】

酸化電位の値 ( $E_{ox}$ ) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年 Interscience Publishers 社刊) やA. J. Bard他著 "Electrochemical M

ethods" (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著 "電気化学測定法" (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

#### 【0011】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミリボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

#### 【0012】

$E_{\text{ox}}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

#### 【0013】

また、本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため  $\lambda_{\text{max}}$  が  $390 \text{ nm}$  から  $470 \text{ nm}$  にあり、 $\lambda_{\text{max}}$  の吸光度  $I(\lambda_{\text{max}})$  と、 $\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}$  の吸光度  $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm})$  との比  $I(\lambda_{\text{max}} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{\text{max}})$  が、 $0.4$  以下であるイエロー染料が好ましく、より好ましくは  $0.2$  以下であり、さらに好ましくは  $0.15$  以下である。

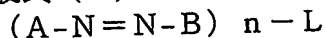
上記吸光度比は、ジアゾ成分、カプラー成分と共に、アゾ基を挟んだ遷移モーメントがなるべく均一となるように設計することにより得られる。

#### 【0014】

本発明では、このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料として、下記一般式 (1) で表されるものを使用する。

#### 【0015】

一般式 (1)



#### 【0016】

式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5員環または6員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N、O、S原子が好ましい。nは1または2から選ばれる整数を表し、2がより好ましい。LはAもしくはBと任意の位置で結合した置換基を表し、nが1の場合にはLは水素原子を表し、nが2の場合にはLは単なる結合もしくは2価の連結基を表す。nが2の場合にはAは同じでも異なっているてもよく、またBも同じでも異なっているてもよい。

#### 【0017】

前記一般式 (1) において、Aで表される複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-

ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2, 6-ジアミノピリジン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシー6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

#### 【0018】

Bで表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフエン、ベンゾチオフエン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフエン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

#### 【0019】

AおよびBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基もしくは下記のイオン性親水性基が例として挙げられる。

#### 【0020】

Lが表す2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、複素環残基、 $-CO-$ 、 $-SO_n-$  ( $n$ は0、1、2)、 $-NR-$  ( $R$ は水素原子、アルキル基、アリール基を表す)、 $-O-$ 、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはA及びBに置換する置換基で挙げた置換基もしくは下記のイオン性親水性基を有しているも良い。

#### 【0021】

一般式(1)の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、中でもカルボキシル基、スルホ基が好ましい。特に少なくとも1つはカルボキシル基である事が最も好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

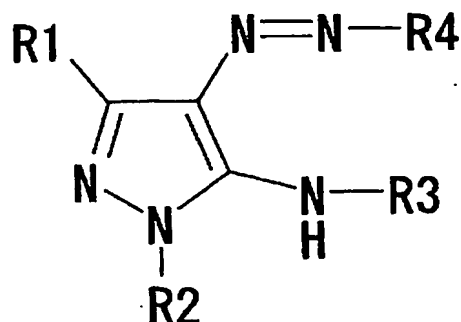
#### 【0022】

一般式(1)で表される染料の中でも、一般式(4)、(5)、(6)の染料が好ましい。

【0023】

一般式(4):

【化1】



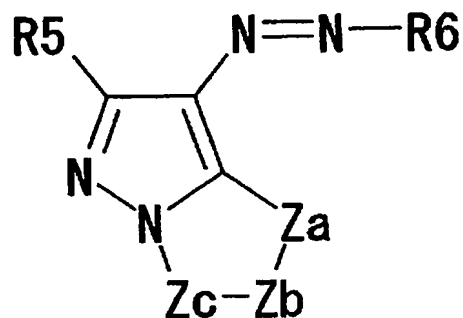
【0024】

一般式(4)中、R1およびR3は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R2は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R4は複素環基を表す。

【0025】

一般式(5):

【化2】



【0026】

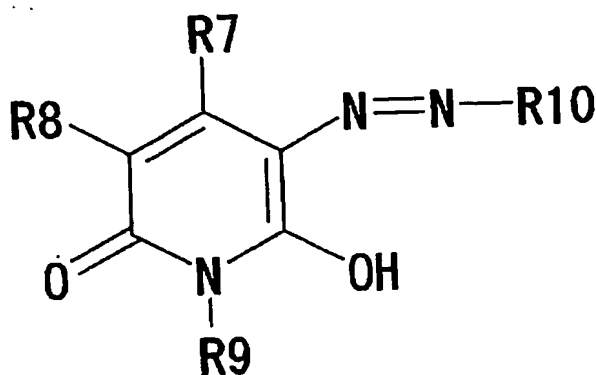
一般式(5)中、R5は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表し、R6は複素環基を表す。

【0027】

一般式(6):



## 【化3】



## 【0028】

一般式(6)において、R7およびR9は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R8は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R10は複素環基を表す。

## 【0029】

前記一般式(4)、(5)および(6)中、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

## 【0030】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

## 【0031】

R1、R2、R3、R5、R7、およびR9が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6乃至20のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

## 【0032】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基と

しては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオが含まれる。

#### 【0033】

R2で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されている。好ましく、置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

#### 【0034】

R8が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R1、R3、R5、R8が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

#### 【0035】

R8が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。R8が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

#### 【0036】

R8が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1乃至20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。R8が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

#### 【0037】

R8が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R7、R8、R9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の

例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

#### 【0038】

R2, R7, R8, R9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。R8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

#### 【0039】

R8が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。R2, R8が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至20のアシル基が好ましい。

前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

#### 【0040】

R8が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

#### 【0041】

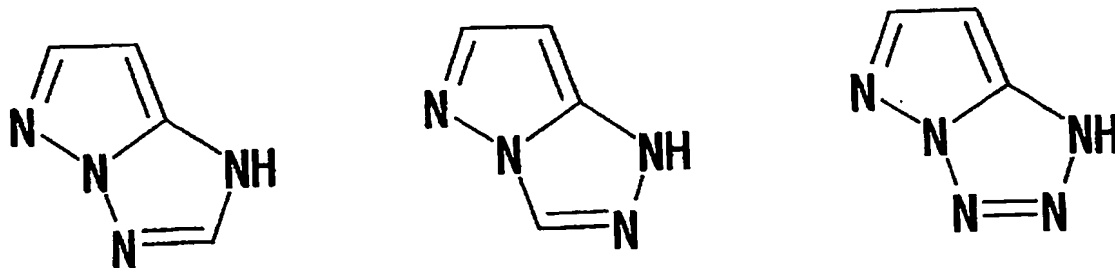
R4, R6, R10で表される複素環基は、一般式(1)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

#### 【0042】

前記一般式(5)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表す。R11が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R1が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(5)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

#### 【0043】

##### 【化4】



#### 【0044】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式(1)の複素環A, Bに置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

#### 【0045】

前記一般式(4)~(6)で表される染料を水溶性染料として使用する場合には、分子

内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記一般式(4)～(6)中の、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>がイオン性親水性基である染料の他、前記一般式(4)～(6)中の、R<sup>1</sup>～R<sup>11</sup>がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

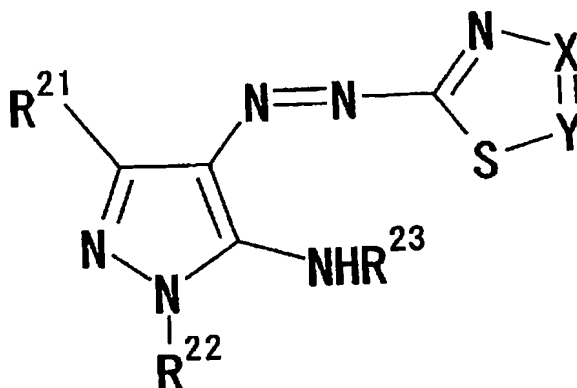
## 【0046】

上記一般式(4)(5)(6)のうち、好ましいものは一般式(4)であるが、中でも下記一般式(4-1)で表されるものが特に好ましい。

## 【0047】

一般式(4-1)：

## 【化5】



## 【0048】

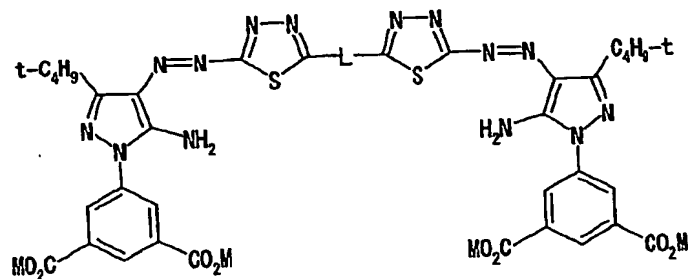
式(4-1)中、R<sup>21</sup>及びR<sup>23</sup>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R<sup>22</sup>は、水素原子、アリール基または複素環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は-CR<sup>24</sup>を表す。R<sup>24</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していてもよい。

## 【0049】

本発明で使用される好ましい染料としては、特願2003-286844号、特願2002-211683号、特願2002-124832号、特開2003-128953号、特開2003-41160号に記載されたものが挙げられるが、中でも以下に例示する化合物が特に好ましい。なお、本発明に用いることのできる染料は、これらに限定されるものではない。これらの化合物は上記特許の他、特開平2-24191号、特開2001-279145号を参考にして合成することができる。

## 【0050】

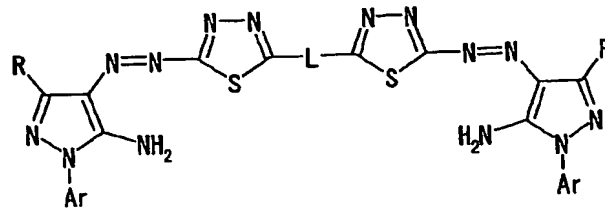
【化 6】



Dye	L	M
1	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	Na
2	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	Li
3	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	Na
4	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	K
5	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	Li
6	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	NH <sub>4</sub>
7	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	HN(Et) <sub>3</sub>
8	—SCH <sub>2</sub> CHS—   CH <sub>3</sub>	Na
9	—SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S—	Na
10	—SCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> S—   OH	Na
11	—SCH <sub>2</sub> CHS—   CH <sub>2</sub> OH	Na
12	—SCH <sub>2</sub> CHS—   CO <sub>2</sub> Na	Na
13		Na
14		Na

【0051】

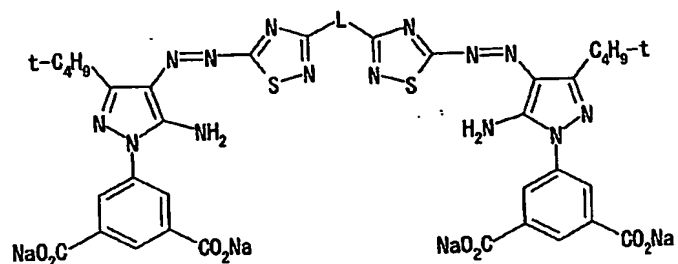
【化7】



Dye	Ar	L	R
15		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
16		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
17		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
18		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
19		$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
20			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
21		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	Ph
22		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$
23		$\text{—SCH}_2\text{CH}_2\text{S—}$	$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{—}$

【0052】

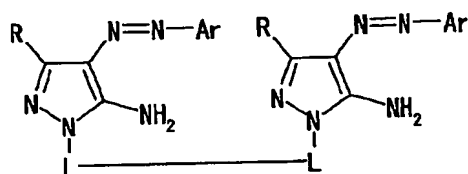
【化8】



Dye	L
24	$\text{---SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S---}$
25	

【0053】

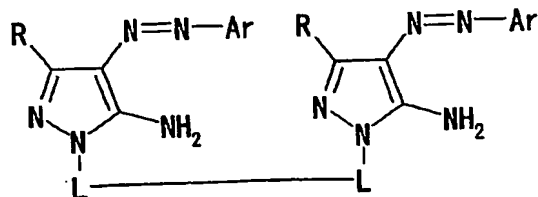
【化9】



Dye	Ar	L	R
26			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
27			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
28			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
29			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
30			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
31			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$
32			$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{---}$

【0054】

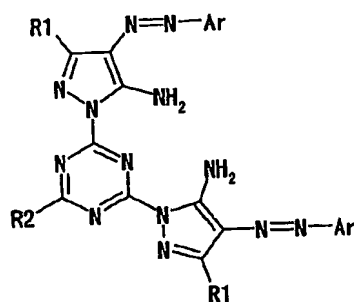
【化10】



Dye	Ar	L	R
33			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$
34			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$
35			$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$

【0055】

【化11】

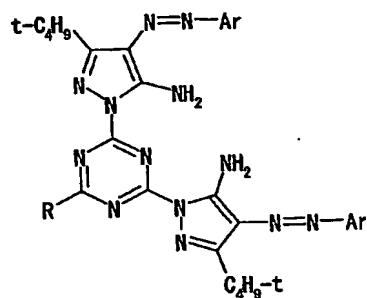


Dye	Ar	R 1	R2
36		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
37		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	$\text{---NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
38		Ph	$\text{---NHC}_{12}\text{H}_{25}\text{-}^n$

【0056】



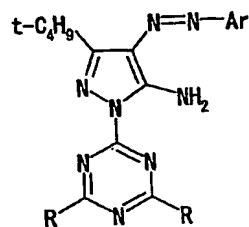
【化 12】



Dye	Ar	R
39		
40		
41		$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
42		$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
43		
44		
45		$\text{—N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9^-)_2$

【0057】

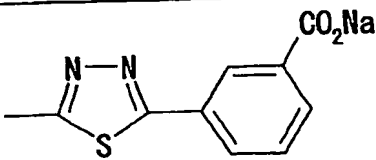
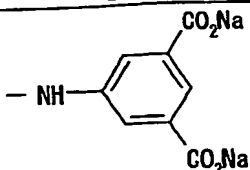
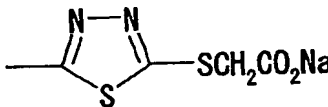
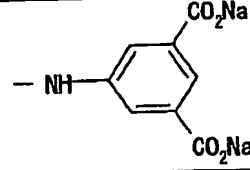
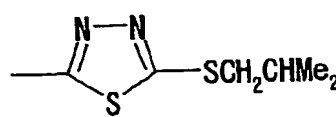
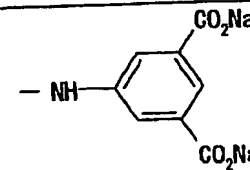
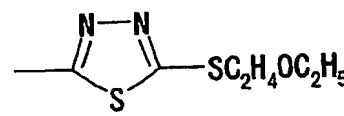
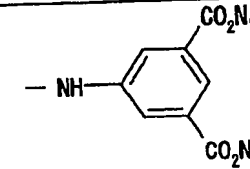
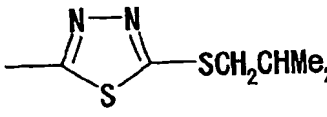
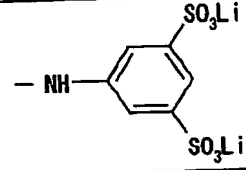
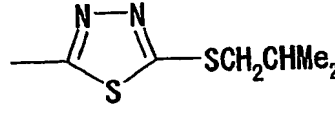
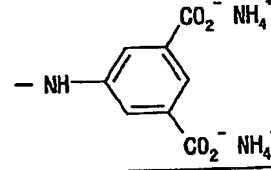
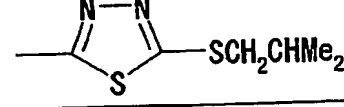
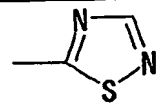
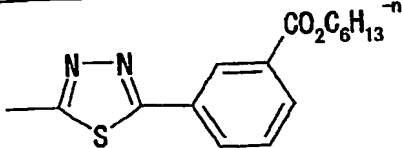
【化 13】



Dye	Ar	R
46		$\text{—NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
47		
48		
49		$\text{—N(CH}_2\text{CO}_2\text{Na)}_2$
50		
51		
52		
53		
54		

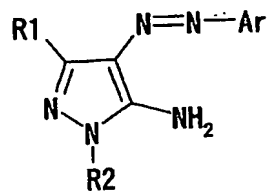
【0058】

【化14】

Dye	Ar	R
55		
56		
57		
58		
59		
60		
61		$\text{---NHC}_8\text{H}_{17-n}$
62		$\text{---N}(\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{H}_9^{-n})_2$ $\text{C}_2\text{H}_5$
63		$\text{---NHC}_6\text{H}_{13}^{-n}$

【0059】

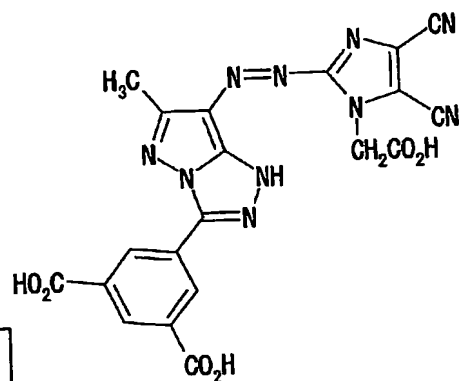
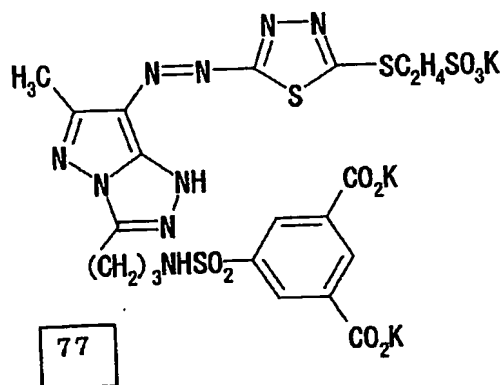
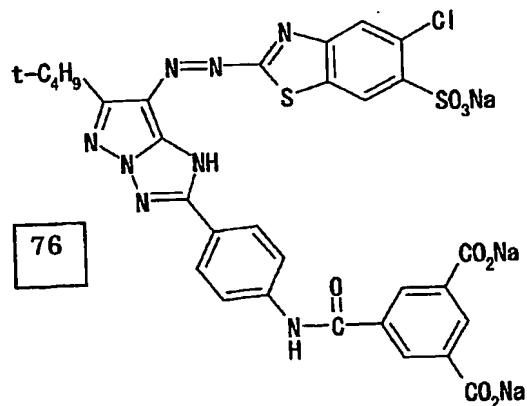
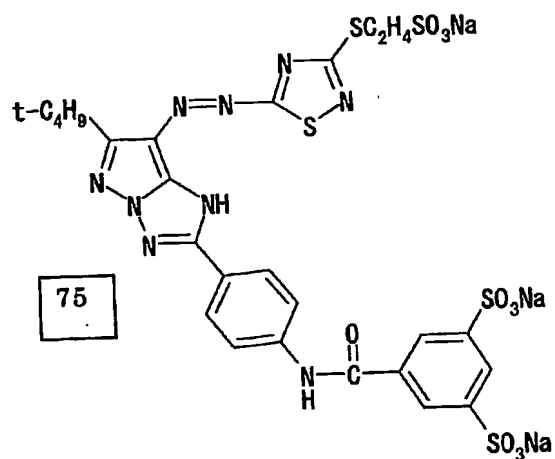
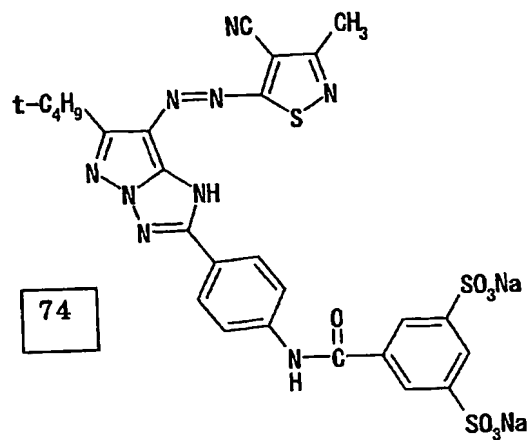
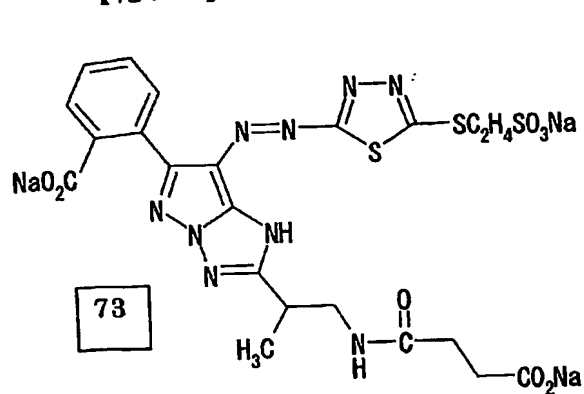
【化 15】



Dye	Ar	R 1	R2
64		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
65			
66		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
67		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
68		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
69		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
70		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
71		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	
72		$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-}$	

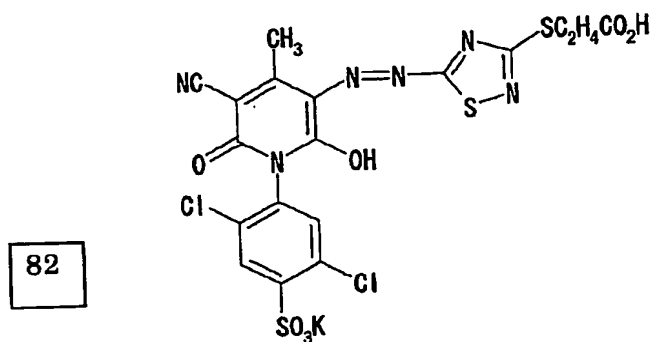
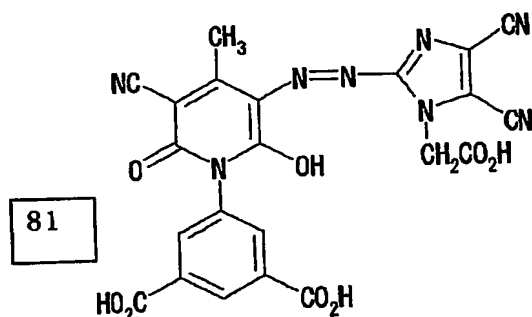
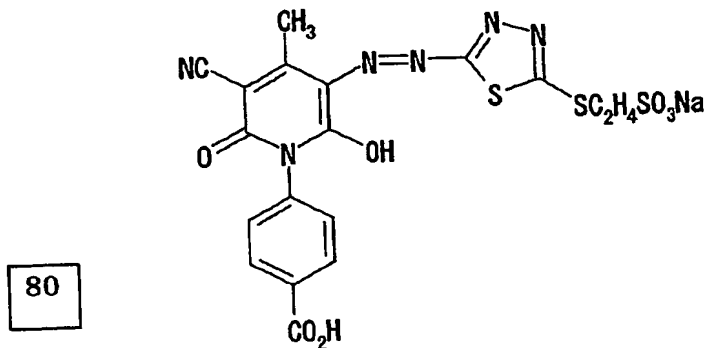
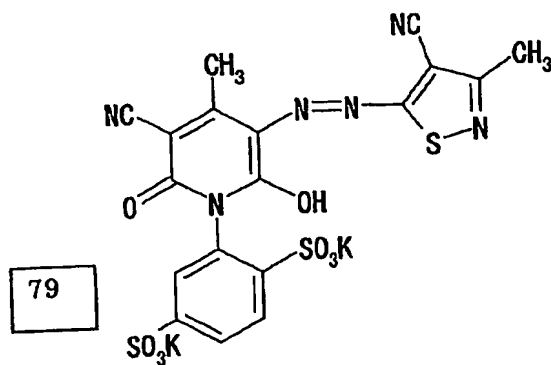
【0060】

【化 16】



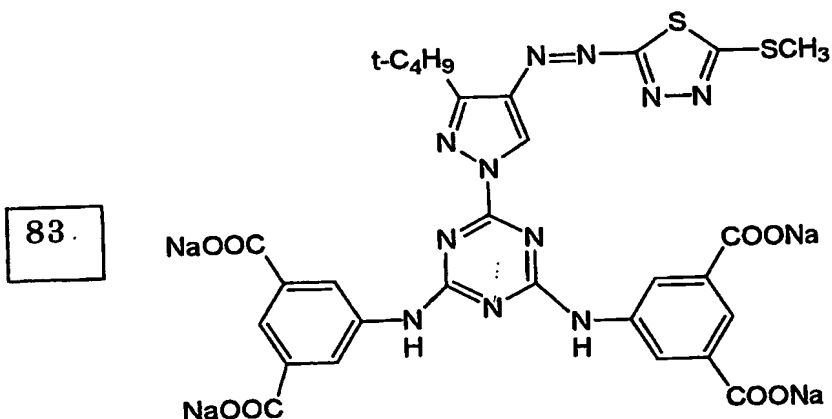
【0061】

## 【化17】



【0062】

【化18】



【0063】

本発明のイエローインクには、上記染料のほかに、下記一般式(2)または(3)で表され、かつ酸化電位が1.0 V(VS SCE)より貴であるイエロー染料を含有することが好ましい。

【0064】

ここで、一般式(2)中、Qは置換されていてもよい複素環基を表し、その内容は一般式(1)で詳述したものと同一である。また、一般式(2)中のP、及び一般式(3)中における、X及びYは、置換されていてもよいアリール基を表す。一般式(2)中で、複素環でないものはアリール基が好ましく、ここでいうアリール基の例としては、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基などが好ましい。

【0065】

また、置換基としては、種々のものが置換可能である。例えばアルキル基(好ましくは

炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -プロピル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~12、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~

12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、複素環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。）等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっているも良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。

**【0066】**

以下に、本発明で使用する一般式（2）、（3）に相当する好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。

**【0067】**



【化19】

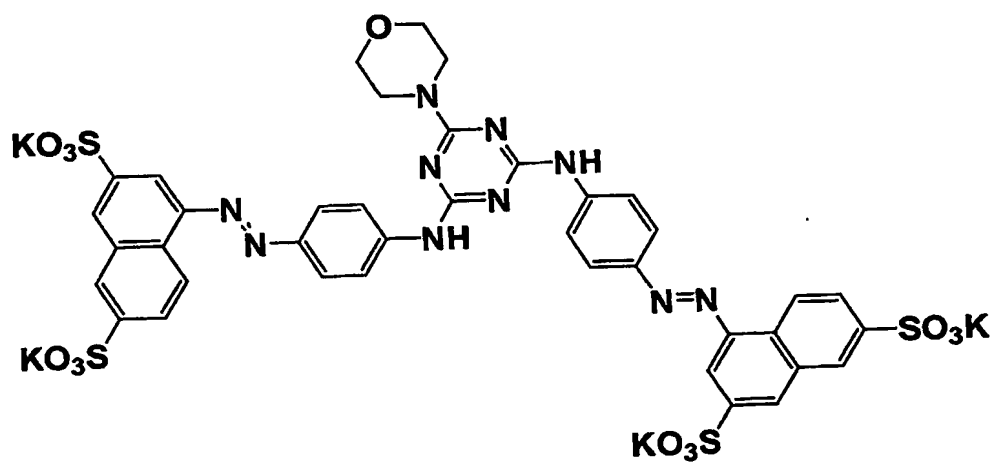
YJ-1

C.I.Direct Yellow 86

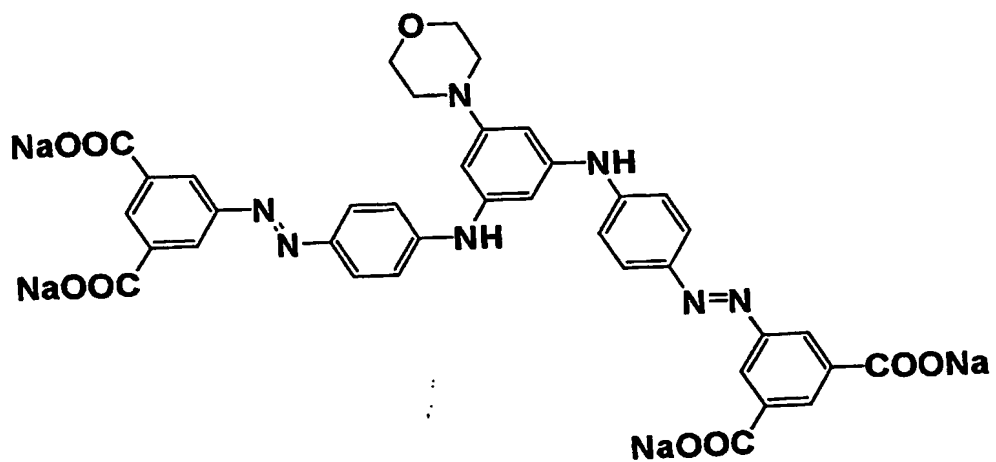
YJ-2

C.I.Direct Yellow 120

YJ-3



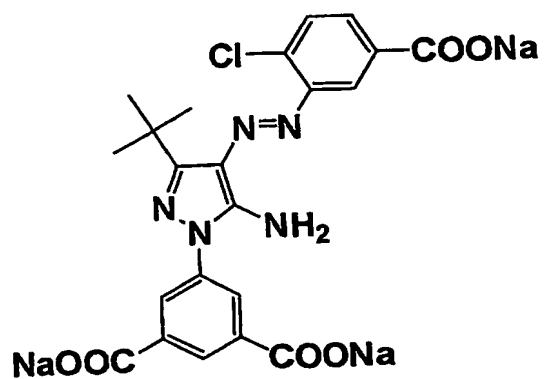
YJ-4



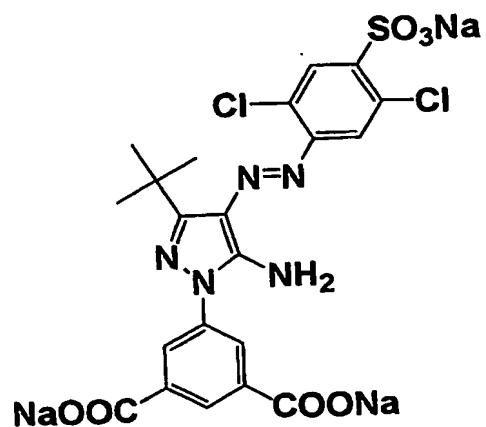
【0068】

【化 20】

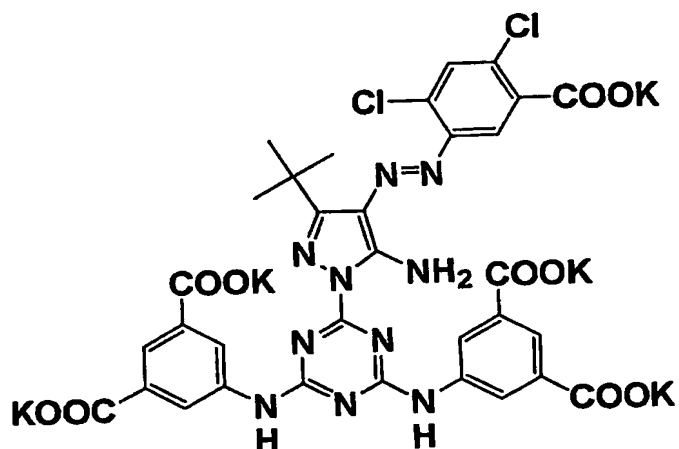
YJ-5



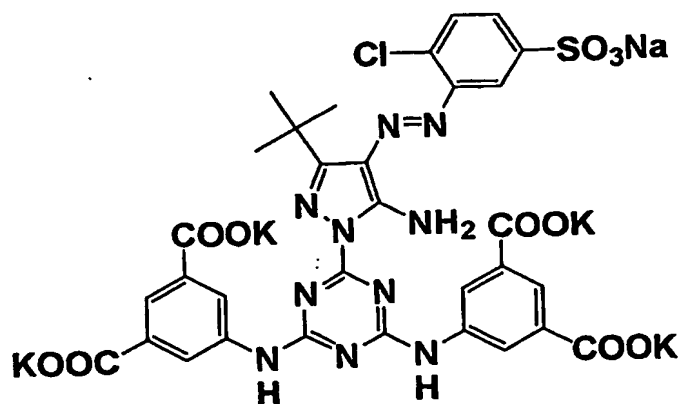
YJ-6



YJ-7



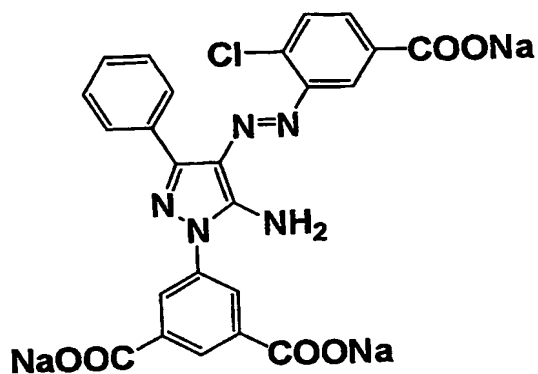
YJ-8



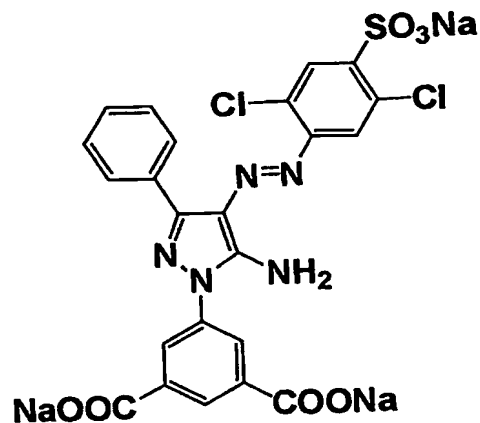
【0069】

【化21】

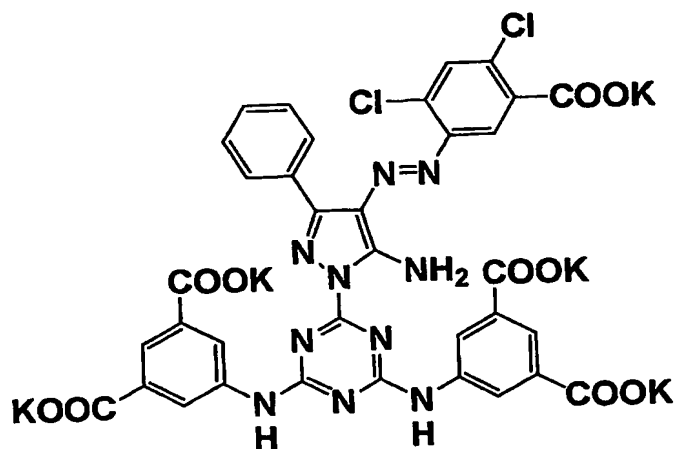
YJ-9



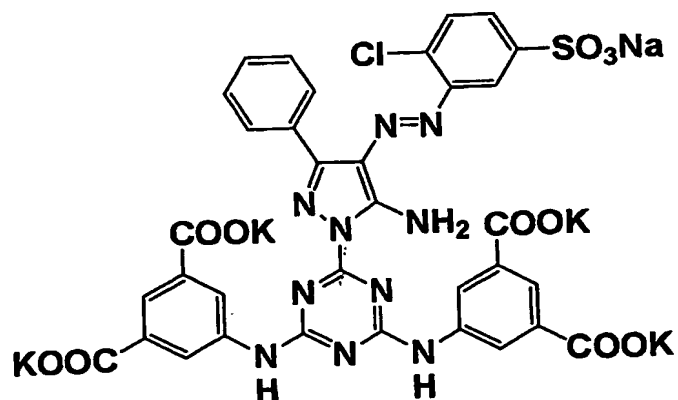
YJ-10



YJ-11



YJ-12



【0070】

本発明のインクジェット用インクは、前記アゾ染料を好ましくは、総計で0.2～2.0質量%含有し、より好ましくは、0.5～1.5質量%含有する。そのうち、好ましくは5

0質量%以上が一般式(1)で表される染料である。

#### 【0071】

(インクセット)

本発明のインクセットには、前記染料とともにフルカラーの画像を得るため、あるいは色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することができる染料の例としては以下を挙げることができる。

#### 【0072】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0073】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0074】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

#### 【0075】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、5

- 8、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163
- C.I. ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291
- C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199
- C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126
- C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127: 1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52: 1、172
- C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55
- C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46
- C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48
- C.I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40
- C.I. ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71
- C.I. ベーシックブラック 8、等が挙げられる。

**【0076】**

さらに、顔料を併用することもできる。

本発明のインクに用いることのできる顔料としては、市販のもの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など

、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げるができる。

#### 【0077】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料（たとえばC. I. Pigment Blue 60など）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン）が最も好ましい。

#### 【0078】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同63:2、同144、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

#### 【0079】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラパントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

#### 【0080】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げるができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

#### 【0081】

本発明のインクに使用できる顔料は、上述の裸の顔料であってもよいし、表面処理を施された顔料でもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- 1) 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- 2) 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- 3) 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- 4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- 5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記 4) の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記 5) の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

#### 【0082】

本発明のインクにおいては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることができる。分散剤の例としては特開平 3-69949 号、欧州特許 549486 号などに記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明のインクに使用できる顔料の粒径は、分散後で  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$  であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

#### 【0083】

次に、本発明のインクジェット用インクが含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明のインクジェット用インクに界面活性剤を含有させ、インクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

#### 【0084】

界面活性剤の含有量はインクに対して  $0.001 \sim 20$  質量%、好ましくは  $0.005 \sim 10$  質量%、更に好ましくは  $0.01 \sim 5$  質量%である。

#### 【0085】

本発明のインクジェット用インクは、水性媒体中に前記染料と、好ましくは界面活性剤とを溶解または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0086】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

#### 【0087】

本発明において用いることができる上記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘ

キサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。

#### 【0088】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。

例えば、フタル酸エステル類(例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ジシクロヘキシル-2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチル-2, 4-ジ-tert-アミルフェニル)フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類(例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジシクロペンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシルベンゾエート)、アミド類(例えば、N, N-ジエチルドデカンキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アルコール類またはフェノール類(イソステアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド)、脂肪族エステル類(例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクトレート、トリオクチルシトレート)、アニリン誘導体(N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類(塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類(例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類(例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール)、カルボン酸類(例えば、2-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)酪酸、2-エトキシオクタノデカン酸)、アルキルリン酸類(例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸)などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合[例えばトリクレジルホスフ



エートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-ト-ブチルアクリルアミド)}で使用するもよい。

#### 【0089】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油性染料に対し、質量比で0.01~3.0倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で使用する。

#### 【0090】

本発明では油性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

#### 【0091】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下し

て行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。なお、本発明に用いる染料が水溶性で、添加剤が油溶性の場合にも前記乳化法を適用し得る。

#### 【0092】

乳化分散するには、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 59-157, 636 号の第 (37) ~ (38) 頁、リサーチ・ディスクロージャー No. 308119 (1989 年) 記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0093】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは  $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$  を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の 20 質量% 以下用いられることが好ましく、10 質量% 以下で用いられることがより好ましい。

#### 【0094】

乳化分散により油溶性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒径で好ましくは  $1\ \mu m$  以下、より好ましくは  $5\sim 100\ nm$  である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第 4 版の 417~418 ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク中の粒子濃度が 0.1~1 質量% になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒径測定機（例えば、マイクロトラック UPA (日機装 (株) 製)）で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学 (室井 宗一著 高分子刊行会)」の 119 ページに記載がある。

#### 【0095】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが

分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク  $1\mu\text{m}$  中で  $5\mu\text{m}$  以上の粒子を 10 個以下、 $1\mu\text{m}$  以上の粒子を 1000 個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0096】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、US-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V. GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等がある。

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高圧ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高圧ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられる。

#### 【0097】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は  $50\text{MPa}$  以上であり、好ましくは  $60\text{MPa}$  以上、更に好ましくは  $180\text{MPa}$  以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0098】

なお、インクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

#### 【0099】

本発明のインクジェット用インクの製造においては、染料などの添加物の溶解工程等に超音波振動を加えることもできる。

超音波振動とは、インクが記録ヘッドで加えられる圧力によって気泡を発生することを防止するため、記録ヘッドで受けるエネルギーと同等かそれ以上の超音波エネルギーを予めインクの製造工程中に加えて気泡を除去しておくものである。

超音波振動は、通常、振動数  $20\text{kHz}$  以上、好ましくは  $40\text{kHz}$  以上、より好ましくは  $50\text{kHz}$  の超超音波である。また超音波振動により液に加えられるエネルギーは、通常、 $2 \times 10^7 \text{J/m}^3$  以上、好ましくは  $5 \times 10^7 \text{J/m}^3$  以上、より好ましくは  $1 \times 10^8 \text{J/m}^3$  以上である。また、超音波振動の付与時間としては、通常、10分～1時間程度である。

#### 【0100】

超音波振動を加える工程は、染料を媒体に投入以降であれば何時行っても効果を示す。完成後のインクを一旦保存した後に超音波振動を加えても効果を示す。しかし、染料を媒

体中に溶解及び／又は分散する際に超音波振動を付加することが、気泡除去の効果がより大きく、尚且つ超音波振動により色素の媒体への溶解及び／又は分散が促進されるので好ましい。

即ち、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、染料を媒体中に溶解及び／又は分散する工程中でもその工程後であってもいずれの場合にも行うことができる。換言すれば、上記少なくとも超音波振動を加える工程は、インク調製後に製品となるまでの間に任意に1回以上行うことができる。

#### 【0101】

実施の形態としては媒体中に溶解及び／又は分散する工程は、前記染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程と、残余の媒体を混合する工程とを有することが好ましく、上記少なくともいずれかの工程に超音波振動を加えることが好ましく、染料を全媒体の一部分の媒体に溶解する工程に少なくとも超音波振動を加えることが更に好ましい。

上記残余の溶媒を混合する工程は、単独工程でも複数工程でもよい。

#### 【0102】

また、本発明によるインク製造に加熱脱気あるいは減圧脱気を併用することは、インク中の気泡除去の効果を上げるので好ましい。加熱脱気工程あるいは減圧脱気工程は、残余の媒体を混合する工程と同時にまたはその後に実施することが好ましい。

超音波振動を加える工程における、超音波振動発生手段としては、超超音波分散機等の公知の装置が挙げられる。

#### 【0103】

本発明のインクジェット用インクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。この作業には濾過フィルターを使用するが、このときの濾過フィルターとは、有効径が $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下 $0.25\mu\text{m}$ 以上のフィルターを用いる。フィルターの材質としては種々のものが使用できるが、特に水溶性染料のインクの場合には、水系の溶媒用に作製されたフィルターを用いるのが好ましい。中でも特にゴミの出にくい、ポリマー材料で作製されたフィルターを用いるのが好ましい。濾過法としては送液によりフィルターを通過させてもよいし、加圧濾過、減圧濾過のいずれの方法も利用可能である。

#### 【0104】

この濾過後には溶液中に空気を取り込むことが多い。この空気に起因する泡もインクジェット記録において画像の乱れの原因となることが多いため、前述の脱泡工程を別途設けることが好ましい。脱泡の方法としては、濾過後の溶液を静置してもよいし、市販の装置などを用いた超超音波脱泡や減圧脱泡等種々の方法が利用可能である。超超音波による脱泡の場合は、好ましくは30秒～2時間、より好ましくは5分～1時間程度脱泡操作を行うとよい。

#### 【0105】

これらの作業は、作業時におけるゴミの混入を防ぐため、クリーンルームもしくはクリーンベンチなどのスペースを利用して行うことが好ましい。本発明では特にクリーン度としてクラス1000以下のスペースにおいてこの作業を行うことが好ましい。ここで「クリーン度」とは、ダストカウンターにより測定される値を指す。

#### 【0106】

本発明のインクジェット用インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

#### 【0107】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1-

、3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

#### 【0108】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0109】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

#### 【0110】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤として、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0111】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジ

シクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

#### 【0112】

本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、25℃でのインクのpHが8~11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウムなどの無機化合物やアンモニア水、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピペリジン、ジアザビスシクロオクタン、ジアザビスシクロウンデセン、ピリジン、キノリン、ピコリン、ルチジン、コリジン等の有機塩基を使用することも可能である。

酸性化合物としては、塩酸、硫酸、リン酸、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸、酒石酸、安息香酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、サッカリン酸、フタル酸、ピコリン酸、キノリン酸等の有機化合物を使用することもできる。

#### 【0113】

本発明のインクの伝導度は0.01~10 S/mの範囲である。中でも好ましい範囲は伝導度が0.05~5 S/mの範囲である。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸1水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸2水素カリウム、リン酸2水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、他の添加剤の成分を選定することによっても伝導度を調整し得る。

#### 【0114】

本発明のインク粘度は、25℃において1~20 mPa・sである。更に好ましくは2~15 mPa・sであり、特に好ましくは2~10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補)―材料の開発動向・展望調査―」(シーエムシー、1997年)162~174頁に記載されている。

#### 【0115】

液体の粘度測定法は J I S の Z 8 8 0 3 に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器の B 型粘度計、E 型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式 VM-100A-L 型により 25℃ にて測定した。粘度の単位はパスカル秒 (Pa · s) であるが、通常はミリパスカル秒 (mPa · s) を用いる。

#### 【0116】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において 20~50 mN/m 以下であることが好ましく、20~40 mN/m 以下であることが更に好ましい。表面張力が 50 mN/m を超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を 20 mN/m 以下にすると吐出時、ヘッド表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

表面張力を調整する目的において、前記カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤を添加することができる。界面活性剤は、インクジェット用インクに対して 0.01~20 質量% の範囲で用いられることが好ましく、0.1~10 質量% の範囲で用いられることがさらに好ましい。また、界面活性剤は 2 種以上を併用することができる。

#### 【0117】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液面と板との接する部分に沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することができる。

#### 【0118】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第 18 巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p. 69~90 (1977)] に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平 3-2064 号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

#### 【0119】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート(気泡の生成速度)を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧(表面張力)が検出できる。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプロープを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプロープの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

#### 【0120】

本発明のインク中における不揮発性成分は、インクの全量の 10~70 質量% であることがインクの吐出安定性やプリント画質、画像の各種堅牢性や印字後の画像の滲みと印字面のべたつき低減の点で好ましく、20~60 質量% であることがインクの吐出安定性や印字後の画像の滲みの低減の点でさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分とは、1 気圧のもとでの沸点が 150℃ 以上の液体や固体成分、高分子量成分を意味する。インクジェット記録用インクの不揮発性成分は、染料、高沸点溶媒、必要により添加されるポリマーラテックス、界面活性剤、染料安定化剤、防黴剤、緩衝剤などであり、これら不揮発性成分の多くは、染料安定化剤以外ではインクの分散安定性を低下させ、また印字後にもインクジェット受像紙上に存在するため、受像紙での染料の会合による安定化を阻害し、画像部の各種堅牢性や高湿度条件下での画像の滲みを悪化させる性質を有している。

#### 【0121】

本発明においては高分子量化合物を含有することも可能である。ここで高分子量化合物

とは、インク中に含まれている数平均分子量が5000以上のすべての高分子化合物を指す。これらの高分子化合物としては水性媒体中に実質的に溶解する水溶性高分子化合物や、ポリマーラテックス、ポリマーエマルジョンなどの水分散性高分子化合物、さらには補助溶剤として使用する多価アルコールに溶解するアルコール可溶性高分子化合物などが挙げられるが、実質的にインク液中に均一に溶解又は分散するものであれば、いずれも本発明における高分子量化合物に含まれる。

#### 【0122】

水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、多糖類、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチンなどの天然水溶性高分子、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体などの水性アクリル樹脂、水性アルキッド樹脂、分子内に $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{COO}^-$ 基を有してい実質的に水性媒体中に溶解する水溶性高分子化合物が挙げられる。

また、ポリマーラテックスとしては、スチレンブタジエンラテックス、スチレン-アクリルラテックスやポリウレタンラテックスなどが挙げられる。さらに、ポリマーエマルジョンとしては、アクリルエマルジョンなどが挙げられる。

これらの水溶性高分子化合物は単独でも2種以上併用して用いることもできる。

#### 【0123】

水溶性高分子化合物は、すでに述べたように粘度調整剤として、吐出特性の良好な粘度領域にインクの粘度を調節するために使用されるが、その添加量が多いとインクの粘度が高くなってインク液の吐出安定性が低下し、インクが経時したときに沈殿物によってノズルがつまり易くなる。

粘度調整剤の高分子化合物の添加量は、添加する化合物の分子量にもよるが（高分子量のものほど添加量は少なく済む）、インク全量に対して添加量を0～5質量%、好ましくは0～3質量%、より好ましくは0～1質量%である。

本発明では前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等を挙げることができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0124】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【実施例】

#### 【0125】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。  
(実施例1)



下記の成分に超純水（抵抗値  $18\text{M}\Omega$  以上）を加え 1 リッターとした後、 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$  で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後、平均孔径  $0.25\mu\text{m}$  のマイクロフィルターで減圧濾過してイエローインク液 Y-101 を調製した。

〔イエローインク Y-101 処方〕

（固形分）

イエロー染料 (DYE-83)

50g/l

プロキセル

5g/l

尿素

25g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)

100g/l

グリセリン (GR)

115g/l

トリエチレングリコール (TEG)

100g/l

2-ピロリドン

35g/l

トリエタノールアミン (TEA)

8g/l

サーフィノール STG (SW)

10g/l

【0126】

ここで使用したイエロー染料 (DYE-83) の酸化電位は、染料の  $1\text{mmol/l}$  水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法、回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、 $1.23\text{V}$  (vs SCE) であった。

また、インクの比較タイプとしてエプソン (株) 社製の PM-980C のイエローインクカートリッジを使用した。

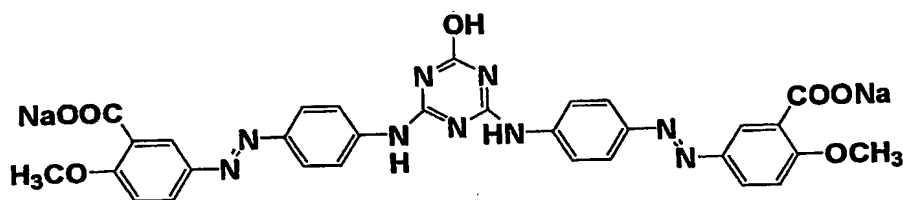
イエローインク Y-101 処方において、上記染料 (DYE-83) の代わりに、イエロー染料 C、DYE-51、YJ-3 及び YJ-7 を使用して、下表のイエローインクを作製した。

ここで使用したイエロー染料 C の酸化電位は  $0.98\text{V}$  (vs SCE) であり、それ以外の染料は全て  $1.2\text{V}$  (vs SCE) より貴であった。

【0127】

イエロー染料 C :

【化 22】



【0128】

【表1】

(表1)

No.	イエロー染料
PM-950C (比較例)	—
Y-101 (比較例)	DYE-83 50g/l
Y-102 (比較例)	C 55g/l
Y-103 (比較例)	YJ-3 60g/l
Y-104 (比較例)	DYE-51 45g/l
Y-105 (比較例)	YJ-7 50g/l
Y-106 (比較例)	DYE-83 25g/l C 28g/l
Y-107 (本発明)	DYE-83 20g/l YJ-3 36g/l
Y-108 (本発明)	DYE-83 40g/l YJ-3 12g/l
Y-109 (本発明)	DYE-83 35g/l YJ-3 18g/l
Y-110 (本発明)	DYE-51 30g/l YJ-7 18g/l
Y-111 (本発明)	DYE-83 40g/l YJ-7 10g/l

## 【0129】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-980Cのイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-980Cのインクを用いて、6色印字モードを選択し、階段状に濃度が変化したイエローの単色画像パターンならびにグレーの画像パターンを印字させた。

受像シートは、富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

## 【0130】

(評価実験)

1) 吐出安定性については、環境温度ならびに相対湿度に関して、下記の条件下、カートリッジをプリンターにセットし、全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4サイズの画像で300枚出力し、すべての条件における印字品質を以下の基準で評価した。なお、インクが無くなった場合は、カートリッジを交換して印字を続けた。

<評価条件>

30℃80%RH、30℃20%RH、10℃80%RH、10℃20%RHの4環境条件

<評価基準>

- A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し
- B: 印字の乱れのある出力が発生する
- C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

## 【0131】

2) イエロー色素の画像保存性については、印字サンプルを用いて、以下の評価を行った。

1. 光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を20日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し染料残存率 $Cf/Ci \times 100$ を求め評価を行った。染料残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料

残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

2. 熱堅牢性については、80℃70%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。

なお、いずれの濃度でも染料残存率が90%を越えていても、上記条件に1日保存した際に濃度上昇が5%以上認められた水準については、評価をAXとした。

3. 耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が5ppmの一定条件に設定されたボックス内に3日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1, 1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル: OZG-EM-01)を用いて設定した。

何れの濃度でも染料残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

得られた結果を表に示す。

【0132】

【表2】

(表2)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O <sub>3</sub> 堅牢性
PM-950C(比較例)	A	C	B	C
Y-101(比較例)	A	A	AX	A
Y-102(比較例)	A	C	B	C
Y-103(比較例)	A	B	A	B
Y-104(比較例)	A	A	AX	A
Y-105(比較例)	A	B	A	B
Y-106(比較例)	A	B	A	B
Y-107(本発明)	A	A	A	A
Y-108(本発明)	A	A	A	A
Y-109(本発明)	A	A	A	A
Y-110(本発明)	A	A	A	A
Y-111(本発明)	A	A	A	A

【0133】

Y-107では、熱堅牢性評価時に、1日経時で濃度上昇3%が認められた。

表の結果から、本発明のインクを使用した系では、堅牢性にも優れ、増色の少ないインクが得られていることがわかった。

【0134】

(実施例2)

次に、下記成分に超純水(抵抗値18MΩ以上)を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してイエローインク液 Y-201を調製した。

【0135】

[イエローインク Y-201 処方]

(固形分)

本発明のイエロー染料 (DYE-83)

30g/l

プロキセル

5g/l

尿素

20g/l

(液体成分)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル(TGB)	60g/l
グリセリン(GR)	100g/l
トリエチレングリコール(TEG)	40g/l
イソプロパノール	40g/l
1,5-ペンタンジオール	40g/l
トリエタノールアミン(TEA)	8g/l
サーフィノールSTG(SW)	10g/l

## 【0136】

また、イエローインク Y-201 処方において、上記染料 (DYE-83) の代わりに下記の染料を使用して、下表のイエローインクを作製した。

## 【0137】

## 【表3】

(表3)

No.	イエロー染料
PM-950C (比較例)	—
Y-201 (比較例)	DYE-83 30g/l
Y-202 (比較例)	C 33g/l
Y-203 (比較例)	YJ-3 36g/l
Y-204 (比較例)	DYE-51 27g/l
Y-205 (比較例)	YJ-7 30g/l
Y-206 (比較例)	DYE-83 15g/l C 17g/l
Y-207 (本発明)	DYE-51 11g/l YJ-3 21g/l
Y-208 (本発明)	DYE-83 24g/l YJ-3 7g/l
Y-209 (本発明)	DYE-51 19g/l YJ-3 11g/l
Y-210 (本発明)	DYE-51 18g/l YJ-7 10g/l
Y-211 (本発明)	DYE-83 24g/l YJ-7 6g/l

## 【0138】

これらのインクをCANON社製インクジェットプリンターBJ-950のイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはBJ-950のインクを用いて、階段状に濃度が変化したイエローの単色画像パターンならびにグレーの画像パターンを印字させた。

受像シートは、富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、実施例1と同様に画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

結果を下記に示す。

## 【0139】

【表4】

(表4)

No.	吐出性	光堅牢性	熱堅牢性	O <sub>2</sub> 堅牢性
PM-950C (比較例)	A	C	B	C
Y-201 (比較例)	A	A	A X	A
Y-202 (比較例)	A	C	C	C
Y-203 (比較例)	A	B	B	B
Y-204 (比較例)	A	A	A X	A
Y-205 (比較例)	A	B	A	B
Y-206 (比較例)	A	B	A	B
Y-207 (本発明)	A	A	A	A
Y-208 (本発明)	A	A	A	A
Y-209 (本発明)	A	A	A	A
Y-210 (本発明)	A	A	A	A
Y-211 (本発明)	A	A	A	A

## 【0140】

Y-207では、熱堅牢性評価時に、1日経時で濃度上昇2%が認められた。  
 表の結果から、本発明のインクを使用した系では、実施例1と同様に、堅牢性にも優れ、増色の少ないインクが得られていることがわかった。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

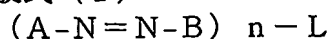
## 【課題】

本発明により、純色および混合色中でも変わらず耐候性ならびに吐出性に優れたインクジェット用イエローインクならびにインクセットを提供すること。

## 【解決手段】

$\lambda_{max}$ が390 nmから470 nmにあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max}+70$  nmの吸光度 $I(\lambda_{max}+70 \text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{max}+70 \text{ nm})/I(\lambda_{max})$ が0.4以下で、かつ酸化電位が1.0 V(VS SCE)よりも貴である染料を少なくとも2種、水性媒体中に溶解または分散してなるインクジェット用イエローインクにおいて、該染料の少なくとも1種が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする、インクジェット用イエローインク。

一般式(1)



式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。Lは水素原子、単なる結合または2価の連結基を表す。nは1または2を表す。

【選択図】 なし

特願 2003-363727

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社